

Beiträge zur Chemie des Bors, LXVII<sup>1)</sup>

## Silaborazine aus Cyclosilazanen

Heinrich Nöth\*, Wolfgang Tinhof und Tilman Taeger

Institut für Anorganische Chemie der Universität München,  
D-8000 München 2, Meiserstraße 1

Eingegangen am 10. April 1974

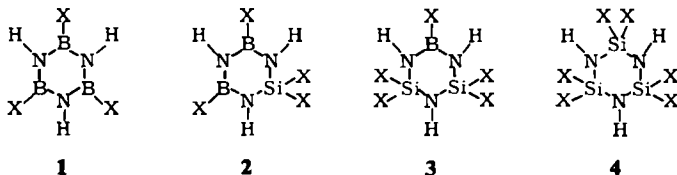
Phenylbordichlorid reagiert je nach Molverhältnis mit  $[(\text{CH}_3)_2\text{SiNH}]_3$  (**5**) zum Disilaborazin **8**, Monosilaborazin **7** und/oder *B, B', B''*-Triphenylborazin (**9**). Bei der Umsetzung mit Octamethylcyclotetrasilazan,  $[(\text{CH}_3)_2\text{SiNH}]_4$  (**12**), im Molverhältnis 1:1 entstehen  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , **8** und Polymere. Aus der Stoffbilanz folgt, daß nur ein Teil von **8** über direkte Silanzspaltung entstehen kann; der andere ist die Folge einer zu  $\text{NH}_4\text{Cl}$  führenden Substitutionsreaktion.

Contributions to the Chemistry of Boron, LXVII<sup>1)</sup>

## Silaborazines from Cyclosilazanes

Phenyldichloroborane reacts with  $[(\text{CH}_3)_2\text{SiNH}]_3$  (**5**) to yield the disilaborazine **8**, the monosilaborazine **7**, and/or *B, B', B''*-triphenylborazine (**9**), depending on the ratio of the reactants. Reaction with octamethylcyclotetrasilazane,  $[(\text{CH}_3)_2\text{SiNH}]_4$  (**12**), in a 1:1 molar ratio leads to  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , **8**, and a polymer. Product analysis shows that only part of **8** is formed by direct SiN-cleavage, the other part results from a substitution leading to  $\text{NH}_4\text{Cl}$ .

Ersetzt man XB-Gruppen eines Borazins **1** sukzessive durch  $\text{X}_2\text{Si}$ -Gruppen, dann gelangt man über die beiden möglichen Silaborazine **2** und **3** zur Verbindungsklasse der Cyclotrisilazane **4**. Im Gegensatz zu den beiden reinen Heterocyclen **1** und **4**<sup>2)</sup> sind die beiden gemischten Glieder **2** und **3** bezüglich Synthese, Struktur und Chemie noch kaum untersucht. Eine Verbindung vom Typ **3** wurde aus  $\text{CH}_3\text{N}[\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{NCH}_3\text{Li}]_2$  und Phenylbordichlorid<sup>3)</sup> erhalten; hingegen fielen bei der Reaktion von Bis(*N*-lithioamino)boranen mit Diphenyldichlorsilan Derivate aller Glieder der Reihe **1**–**4** an<sup>4,5)</sup>. Wir berichten hier über eine neue Synthese von Silaborazinen aus Cyclosilazanen, eine neue Variante der für präparative Zwecke so bedeutsamen Si–N-Spaltung<sup>6,7)</sup>.



<sup>1)</sup> LXVI. Mittel.: H. Nöth und U. Schuchardt, Chem. Ber. 107, 3104 (1974), vorstehend.

<sup>2)</sup> I. Haiduc, The Chemistry of Inorganic Ring Systems, J. Wiley-Interscience, New York 1970.

<sup>3)</sup> U. Wannagat, E. Bogusch und R. Braun, J. Organomet. Chem. 19, 367 (1969).

<sup>4)</sup> I. Geisler und H. Nöth, Chem. Ber. 103, 2234 (1970).

<sup>5)</sup> I. Geisler, Dissertation, Univ. Marburg 1968.

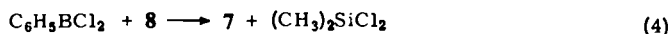
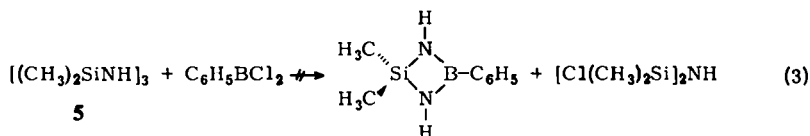
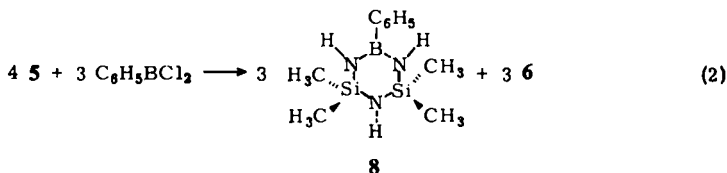
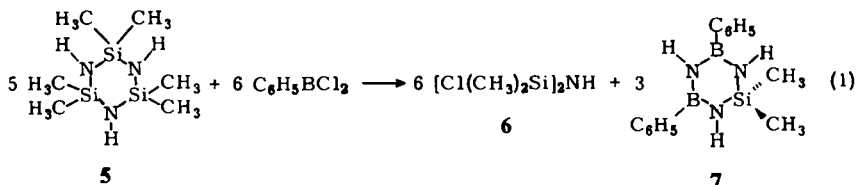
<sup>6)</sup> E. W. Abel und R. P. Busch, J. Organomet. Chem. 3, 245 (1965).

<sup>7)</sup> O. J. Scherer, Organomet. Chem. Rev., Sect. A 3, 281 (1968).

## Synthese

Dialkylborhalogenide öffnen den Cyclosilazan-Ring unter Si–N-Spaltung<sup>8)</sup>. Nonamethylcyclotrisilazan reagiert mit Phenylbordichlorid praktisch quantitativ zu *N,N',N''*-Trimethyl-*B,B',B''*-triphenylborazin<sup>9)</sup>. Zwischenstufen wurden bisher nicht beobachtet.

2,2,4,4,6,6-Hexamethylcyclotrisilazan (**5**) und Phenylbordichlorid setzen sich exotherm miteinander um. Bei der Reaktion im Molverhältnis 1:1 und in Pentan entstehen *B,B',B''*-Triphenylborazin (**9**) und das *Si,Si'*-Dichlordisilazan **6**. Bei Anwendung des Verdünnungsprinzips fallen in Benzol hingegen die beiden Silaborazine **7** und **8** an. Die Gleichungen (1) und (2) beschreiben die Stoffbilanz hinreichend gut. Eine Ringverengung gemäß (3) unterblieb.



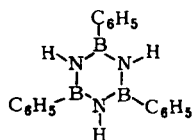
**7** folgt offensichtlich aus **8**. Erhöht man nämlich das Molverhältnis  $\text{C}_6\text{H}_5\text{BCl}_2$ : **5**, dann fällt nur mehr **7** neben *B,B',B''*-Triphenylborazin (**9**) an. Außerdem liefert  $\text{C}_6\text{H}_5\text{BCl}_2$  mit **7** in Analogie zu (4) glatt **9**.

Umsetzungen zwischen Phenylbordichlorid und **5** führen auch zu nichtflüchtigen oder sehr schwer flüchtigen, offenbar polymeren Verbindungen. Sie dürften durch Kondensation unter HCl-Abspaltung entstehen (s. w. u.). Nur in einem Fall gelang neben **9** die Isolierung eines weiteren, flüchtigen Produkts. Ihm kommt die Summenformel  $\text{C}_{20}\text{H}_{23}\text{B}_3\text{ClN}_3\text{Si}$  und die Mol.-Masse 401 zu<sup>10)</sup>. Die Zusammensetzung entspricht den möglichen Isomeren **10** und **11**. Von diesen steht nur **11** mit den Kernresonanzdaten im Einklang. Zusätzlich zur SiN-Spaltung und der Kondensation kommt bei dieser Reaktion somit noch ein Phenyl-Chlor-Austausch hinzu.

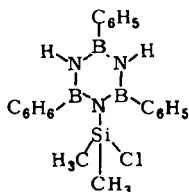
<sup>8)</sup> H. Nöth, Z. Naturforsch. **16B**, 618 (1961).

<sup>9)</sup> E. W. Abel, D. A. Armitage, R. P. Busch und G. R. Willey, J. Chem. Soc. **1965**, 62.

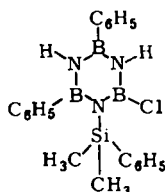
<sup>10)</sup> Durch Anwendung subtilerer Trennmethode als Destillation und fraktionierte Kristallisation sind sicher weitere Verbindungen aus dem nichtflüchtigen Rückstand abtrennbar.



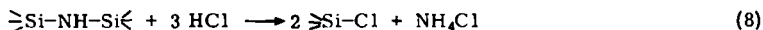
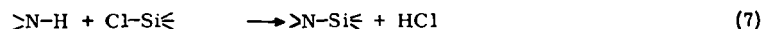
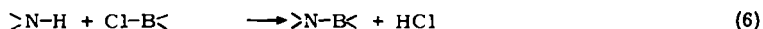
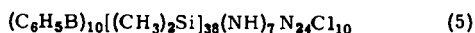
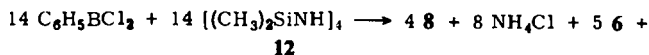
9



10



11



Im Gegensatz zu der unter Erhaltung der Ringgröße ablaufenden Si-N-Spaltung von **5** durch Phenylbordichlorid unterliegt das 2,2,4,4,6,6,8,8-Octamethylcyclotetrasilazan (**12**) einer Ringverengung. In Abwesenheit eines Lösungsmittels reagiert **12** mit Phenylbordichlorid stark exotherm zu Ammoniumchlorid, **6** und nichtflüchtigen Polymeren. In siedendem Pentan erbringt die 1:1-Umsetzung außerdem **8**. Die Gleichung (5) beschreibt die Stoffbilanz der Umsetzung mit hinreichender Genauigkeit. Das Auftreten von  $\text{NH}_4\text{Cl}$  setzt Substitutionen an NH-Bindungen im Sinne von (6) und (7) voraus, wobei entstehendes HCl gemäß (8) durch Si-N-Spaltung abgefangen wird. Zumindest zu Beginn der Umsetzung (5) ist eine Reaktion nach (6) begünstigt. Je mol gebildetes  $\text{NH}_4\text{Cl}$  müssen danach 3 BN-Bindungen durch Substitution sowie zwei SiCl-Gruppen entstehen. Substitutionsreaktionen dieser Art beschrieben erstmals Wells und Collins<sup>11)</sup>. Kondensations- und Spaltungsreaktionen gemäß (7) und (8) nutzt man zum Auf- oder Abbau von Silazanen<sup>12, 13)</sup>. So dient etwa die HCl-Spaltung von **12** der Synthese von **6**<sup>14)</sup>.

Die zu **6** führenden Reaktionsschritte sind im Detail noch unbekannt. **6** kann sich sicher über Substitution nach (6) bilden, wobei HCl im Sinne von (8) abgefangen wird. Aber auch eine Si-N-Spaltung, etwa im Sinne von (9), erklärt in einfacher Weise die Ringverengung.

Die Stoffbilanz (siehe exp. Teil) beschränkt diesen „direkten“ Weg auf 17,6%, denn die 82,4proz.  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -Ausbeute fordert, daß die Substitutionsreaktionen (6) und (8) dominieren. Die Gesamtausbeute an **8** beträgt 29,5%; demnach müssen 12% **8** Folgeprodukt von Umsetzungen nach (6) sein. **6** wurde in 34,8proz. Ausbeute isoliert.

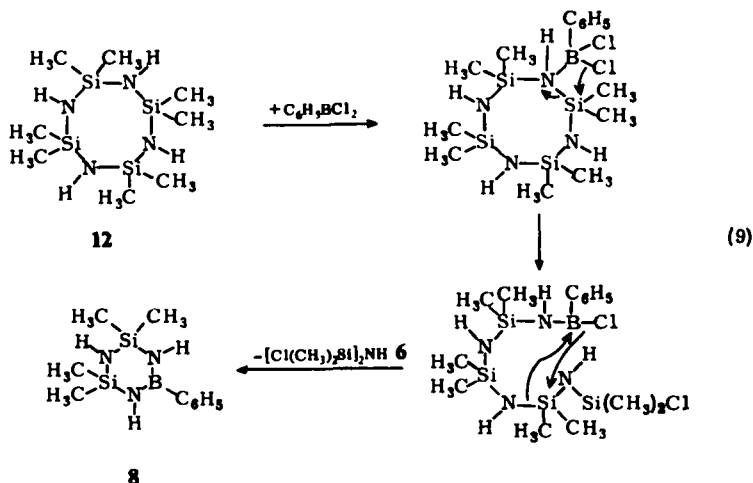
Außerdem errechnet sich aus der Stoffbilanz für den nichtflüchtigen Rückstand ein C:H:N-Verhältnis von 12,4:26,4:2,8. Die Analyse ergab mit 15,1:26,2:2,8 ein hiermit befriedigend übereinstimmendes Ergebnis.

11) R. L. Wells und A. L. Collins, Inorg. Nucl. Chem. Lett. **2**, 201 (1966).

12) U. Wannagat, Chemiker-Ztg. **97**, 105 (1973), vgl. auch die dort zitierte Literatur.

13) U. Wannagat und G. Schreiner, Monatsh. Chem. **96**, 1889 (1965).

14) U. Wannagat und E. Bogusch, Monatsh. Chem. **102**, 1806 (1971).



Cyclosilazane bieten somit eine geeignete Basis zur Darstellung von Silaborazinen. Eine Unterdrückung der Kondensationsreaktionen sollte die Ausbeute an Silaborazinen verbessern. Nonamethylcyclotrisilazan erfüllte diese Erwartung nicht, denn es reagiert mit Phenylbordichlorid bevorzugt zum Borazinsystem<sup>15, 16)</sup>.

### Eigenschaften und spektroskopische Untersuchungen

Die in Nadeln kristallisierenden Silaborazine 7 und 8 besitzen einen süßlichen, aminartigen Geruch. An der Luft sind sie relativ stabil und lassen sich unzersetzt destillieren. Ihre kernresonanzspektroskopischen Daten finden sich in der Tab. 1.

Tab. 1. Chemische Verschiebungen  $\delta^1\text{H}$ ,  $\delta^{11}\text{B}$  und  $\delta^{14}\text{N}$  von Silaborazinderivaten in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ -Lösung (Standards  $i\text{TMS}$ ,  $e\text{BF}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ , gesättigte wäßrige  $\text{NaNO}_3$ -Lösung)

Verbindung	$\delta^1\text{H}$ [ppm]	$\delta^{11}\text{B}$ [ppm]	$\delta^{14}\text{N}$ [ppm]
$\text{C}_6\text{H}_5\text{B}[\text{NHSi}(\text{CH}_3)_2]_2\text{NH}$ (8)	-0.166 (12.0; 12) <sup>a)</sup> -7.39 (4.8; 5)	-33.5	+310
$(\text{CH}_3)_2\text{Si}[\text{NHBC}_6\text{H}_5]_2\text{NH}$ (7)	-0.166 (6.1; 6) -7.33 (10.0; 10)	-33.1	+292
$[\text{C}_6\text{H}_5\text{BNH}]_3$ <sup>b)</sup> (9)	-	-33.8	+268
$[(\text{CH}_3)_2\text{SiNH}]_3$ <sup>b)</sup> (5)	-0.07	-	+344
$[(\text{CH}_3)_2\text{SiNH}]_4$ <sup>b)</sup> (12)	-0.07	-	+332
$\text{C}_6\text{H}_5\text{B}(\text{NHCH}_3)_2$ <sup>b)</sup>	-	-31.4	-

<sup>a)</sup> In Klammern stehen die gefundenen und erwarteten Flächenverhältnisse. Bei -0.07 bis -0.166 ppm liegen die  $(\text{CH}_3)_2\text{Si}$ -Protonen, um -7.3 ppm das Maximum des Multipletts der Phenylprotonen.

<sup>b)</sup> Authentische Proben.

<sup>15)</sup> Die Reaktion von  $[(\text{CH}_3)_2\text{SiNCH}_3]_3$  mit  $\text{C}_6\text{H}_5\text{BCl}_2$  im Molverhältnis 1:2 liefert das zugehörige Borazin in 42 proz. Ausbeute. Nach Abel et al.<sup>6)</sup> erbringt die 1:3-Umsetzung 32%.

<sup>16)</sup> Die Reaktion von  $[(\text{CH}_3)_2\text{SiNH}]_3$  mit  $\text{CH}_3\text{BBr}_2$  im Verhältnis 1:2 lieferte  $\text{NH}_4\text{Br}$ ,  $[\text{CH}_3\text{BNCH}_3]_3$  ( $\delta^{11}\text{B}$  -34.7 ppm, Lit.<sup>17)</sup> -35.8 ppm) und  $[\text{Br}(\text{CH}_3)_2\text{Si}]_2\text{NH}$  (Ber. Br 55.0 Gef. Br 57.6).

<sup>17)</sup> H. Nöth und H. Vahrenkamp, Chem. Ber. 99, 1049 (1966).

Der Ersatz von Dimethylsilyl-Gruppen im Cyclosilazan **5** durch Phenylbor-Reste bewirkt einen Abschirmungsverlust für die Protonen der  $(\text{CH}_3)_2\text{Si}$ -Gruppen in **7** und **8** um  $-0.1$  ppm. Die  $\delta^{11}\text{B}$ -Werte umspannen unter Einbeziehung des *B, B', B''*-Triphenylborazins (**9**) einen sehr engen Bereich. Demgegenüber stehen recht beträchtliche Abschirmungsverluste für die Stickstoffkerne. Obschon in **7** und **8** zwei nichtäquivalente N-Atome vorliegen, die zu zwei  $^{14}\text{N}$ -NMR-Signalen Anlaß geben sollten, vereitelten die großen Linienbreiten ihre getrennte Beobachtung. Die „cyclische Silylierung“ von  $\text{C}_6\text{H}_5\text{B}(\text{NHCH}_3)_2$  zu **8** erbringt eine Tieffeldverschiebung des  $^{11}\text{B}$ -Signals von 2.1 ppm, während die offenkettige Silylierung zu  $\text{C}_6\text{H}_5\text{B}\{\text{NCH}_3[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]_2\}^{18)}$  eine Abschirmungsänderung von  $-9.5$  ppm verursacht. Wir werten dies als eine bessere  $(\text{pp})\pi$ -Überlappung im Ringsystem, während im Phenylbis[*N*(trimethylsilyl)methylamino]boran aus sterischen Gründen eine Verdrillung der  $(\text{CSiN})\text{B}$ -Ebene gegen die  $\text{CBN}_2$ -Ebene erwartet werden kann, die naturgemäß die  $(\text{pp})\pi$ -BN-Wechselwirkung reduziert.

Tab. 2. IR-Banden der Silaborazine **7** und **8** (in KBr)

$\text{C}_6\text{H}_5\text{B}[\text{NHSi}(\text{CH}_3)_2]_2\text{NH}$ <b>8</b>	$(\text{CH}_3)_2\text{Si}[\text{NHC}_6\text{H}_5]_2\text{NH}$ <b>7</b>	Zuordnung
3415 st	3430 st 3440 s <sup>a)</sup>	} $\nu\text{NH}$
3405 mst 3400 s <sup>a)</sup>	3410 st 3418 s <sup>a)</sup>	
3370 mst	3400 st	
3020 s	3010 mst	} $\nu\text{C}_{\text{aromat.}}$
3040 s	3050 mst	
3070 s	3070 mst	
2950 st	2950 mst	} $\nu_{\text{as}}\text{CH}_3$
2890 ss	2895 ss	
1960 ss	1970/1950 ss	} „Benzolfinger“
1890 ss	1900/1885 ss	
1820 ss	1830/1810 ss	
1750 ss	1765/1725 ss	
1595 m	1598 st	$\nu\text{C}=\text{C}$ -Gerüst
1570 ss	1570 ss	
1495 m	1500 st	
1390 sst (br)	1450 sst (br)	$\nu\text{BN}_2$
1435 sst	1435 sst	$\nu\text{B}-\text{Phenyl}$
1400 st (Sch)	1405 (Sch)	$\delta_{\text{as}}\text{CH}_3$
1245 m 1260m	1250 mst	$\delta_{\text{s}}\text{CH}_3$
935 st		?
885 st	860 sst	$\nu_{\text{as}}\text{Si}_2\text{N}$
785 st	788 st	$\nu_{\text{as}}\text{Si}-\text{C}$
765 st (Sch)	765 st	$=\text{CH}$
700 sst	705, 698 sst	BN „out of plane“
	685 sst	

<sup>a)</sup> Gelöst in  $\text{CS}_2$ .

<sup>18)</sup> H. Nöth, W. Tinhofer und B. Wrackmeyer, Chem. Ber. **107**, 518 (1974).

### IR-Spektren

Gehen wir von der Annahme aus, daß das Ringgerüst der Silaborazine **7** und **8** planar ist und daß außerdem die Schwingungen der Atome nicht oder nur wenig miteinander gekoppelt sind, dann sollte sich der lagekonstante Teil der Banden in den IR-Spektren dieser Verbindungen aus den bereits gut untersuchten IR-Spektren von **9**<sup>19)</sup> und **5**<sup>20)</sup> leicht zuordnen lassen. In Tab. 2 finden sich Angaben über die Lage der Banden sowie Zuordnungsvorschläge.

Die CH-Valenzschwingungen im Bereich 3070–2890 cm<sup>-1</sup> sind ebenso eindeutig anzugeben wie die CH<sub>3</sub>-Deformationsschwingungen um 1400 und 1250 cm<sup>-1</sup>. Gleiches gilt für die Gerüstschwingungen der Phenylgruppe um 1595, 1570 und 1500 cm<sup>-1</sup><sup>20)</sup>. Der BC-Valenzschwingung ordnen wir die Bande bei 1435 cm<sup>-1</sup> zu. Ebenso wenig bereitet die Lokalisierung von νNH Schwierigkeiten: in Borazinen und Cyclosilazanen liegen sie bei 3440–3415 cm<sup>-1</sup><sup>21)</sup> bzw. 3400 cm<sup>-1</sup><sup>22)</sup>, und im gleichen Gebiet finden sich auch für **7** und **8** entsprechende Banden. νBN in **9** liegt bei 1472 cm<sup>-1</sup><sup>19)</sup>. Banden vergleichbarer Form und Intensität trifft man bei **7** um 1450, bei **8** um 1390 cm<sup>-1</sup> an. Danach könnte die BN-Bindungsstärke in der Reihe **8**, **7**, **9** zunehmen, d. h. mit steigender Zahl von Ring-Bor-Atomen und höherer Symmetrie.

### Massenspektren

Außer den NMR-Spektren bestätigen auch die Massenspektren von **7** und **8** das Vorliegen von Silaborazinen. Basispeak ist das (M – CH<sub>3</sub>)<sup>+</sup>-Ion. Er entspricht damit dem Basispeak des Hexamethylcyclotrisilazans **5**<sup>22)</sup>.

Das (M – CH<sub>3</sub>)<sup>+</sup>-Ion, das aus dem Molekül-Ion durch Verlust eines CH<sub>3</sub>-Radikals entsteht, zerfällt weiter unter Verlust von 16 bzw. 17 Masseneinheiten. Der Verlust des CH<sub>3</sub>-Radikals aus M<sup>+</sup> und von 17 Masseneinheiten – hier kann es sich nur um die Abspaltung von Ammoniak handeln – wird durch metastabile Peaks belegt. Der Verlust von 16 Masseneinheiten wird vermutlich durch eine Abspaltung von Methan verursacht.

Dieser Zerfall entspricht weitgehend dem des Cyclotrisilazans **5**<sup>23)</sup>. Außerdem treten die dort doppelt positiv geladenen Ionen unter Verlust von zwei Methyl-Radikalen auf. Analoge Ionen bilden Silazane nur dann, wenn mindestens zwei Si-Atome im Molekül vorliegen. Somit belegt das (M – 2CH<sub>3</sub>)<sup>2+</sup>-Ion von **7** nicht nur eine Stabilisierung der zweifach positiven Ladung auch bei Anwesenheit eines einzigen Si-Atoms im Ringsystem, sondern gleichzeitig, daß beide Methylgruppen von diesem Atom abgelöst werden. Die Stabilisierung dieses Ions ist sicher die Konsequenz eines stabilen Ringgerüsts, zumal analoge Ionen auch bei den Si-freien Borazinen beobachtet werden<sup>24)</sup>. Eine bei der Fragmentierung von **9** beobachtete Abspaltung der Phenylgruppe ließ sich weder bei **7** noch bei **8** nachweisen.

<sup>19)</sup> H. J. Becher und S. Frick, Z. Anorg. Allg. Chem. **295**, 83 (1958).

<sup>20)</sup> D. M. Adams und W. S. Fernando, J. C. S. Dalton **1973**, 410.

<sup>21)</sup> A. Meller, Organomet. Chem. Rev. **1**, 2 (1967).

<sup>22)</sup> H. Bürger, Fortschr. Chem. Forsch. **9**, 1 (1967).

<sup>23)</sup> J. Silbiger, E. Gifshitz, J. Fuchs und A. Mandelbaum, J. Amer. Chem. Soc. **89**, 4308 (1967).

<sup>24)</sup> M. R. Litzow und T. R. Spalding, Mass Spectrometry of Inorganic and Organometallic Compounds, Elsevier, New York 1973.

Die massenspektrometrische Untersuchung der Verbindung  $C_{20}H_{23}B_3ClN_3Si$  spricht mehr zugunsten von **11** als für **10**. Die Borazinstruktur wird durch den Molekülpeak mit dem für 3 Bor-, 1 Chlor- und 1 Siliciumatom charakteristischen Isotopenmuster bestätigt.

Der Basispeak ( $M - 15$ )<sup>+</sup> entspricht der Abspaltung einer Methylgruppe vom Silicium-Atom, da in der Verbindung NMR-spektroskopisch keine  $CH_3B$ -Gruppen nachweisbar sind. Dieses Ion verliert, wie die Beobachtung des zugehörigen metastabilen Peaks zeigt, HCl. Das Teilchen ( $M - 15 - HCl$ )<sup>+</sup> findet sich auch als doppelt geladenes Ion ( $m/e = 175$ ). Diese Art der HCl-Eliminierung ist für Borazine mit  $ClBNH$ -Gruppierung charakteristisch<sup>24</sup>). Ein Teilchen der Masse 309 entspricht dem Verlust von Toluol aus dem Molekül-Ion. Ob dieses direkt aus  $M^+$  gebildet wird oder aus ( $M - CH_3$ )<sup>+</sup> durch Verlust von  $C_6H_5$ , was wir für wahrscheinlich halten, ließ sich nicht eindeutig entscheiden.

Im Protonenresonanzspektrum der Verbindung  $C_{20}H_{23}J_3ClN_3Si$  liegt das Signal für die  $CH_3Si$ -Gruppen bei  $-0.065$  ppm. Die Lage dieses Signals ist mit einer  $(CH_3)_2ClSi$ -Gruppe nicht verträglich. Auch deshalb halten wir Struktur **11** für wahrscheinlicher als **10**. Das relativ breite  $^{11}B$ -NMR-Signal (Halbwertsbreite 577 Hz) dieser Verbindung bei  $-36.8$  ppm läßt vermuten, daß sich darunter mehrere  $^{11}B$ -Signale verbergen. Für **11** sind drei nahe beieinander liegende  $^{11}B$ -NMR-Resonanzen zu erwarten.

## Experimenteller Teil

Alle Versuche wurden in einer trockenen Stickstoffatmosphäre unter Ausschluß von Feuchtigkeit durchgeführt. Kernresonanzspektren: Spektrometer A 60 und HA 100 von Varian; IR-Spektren: Perkin-Elmer-Gerät 325; Massenspektren: Varian-CH 7. Elementaranalysen führte das mikroanalytische Labor des Instituts aus<sup>25</sup>). Phenylbordichlorid<sup>26</sup>), 2,2,4,4,6,6-Hexamethylcyclotrisilazan<sup>27</sup>) (**5**) und 2,2,4,4,6,6,8,8-Octamethylcyclotetrasilazan<sup>27</sup>) (**12**) erhielten wir nach Literaturvorschriften.

2,2-Dimethyl-4,6-diphenyl-1,3,5-triaza-2-sila-4,6-diboracyclohexan (**7**), 2,2,4,4-Tetramethyl-6-phenyl-1,3,5-triaza-2,4-disila-6-boracyclohexan (**8**) und *B, B', B''*-Triphenylborazin (**9**)

a) Zur Lösung von 34.3 g (156 mmol) **5** in 600 ml Benzol tropften unter sehr kräftigem Rühren 19.8 g (125 mmol) Phenylbordichlorid. Nach Abklingen der exothermen Reaktion wurde 3 h unter Rückfluß erhitzt und danach das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Anschließend destillierten 12 g (59.5 mmol) 1,3-Dichlor-1,1,3,3-tetramethyl-disilazan (**6**) bei  $73^\circ C/11$  Torr über. Der Rückstand lieferte bei der Kurzwegdestillation 8.1 g **8** (26%), die bei  $130^\circ C/10^{-1}$  Torr übergangen, sowie 5.2 g **7** (29%), die bei  $140-170^\circ C/10^{-1}$  Torr destillierten. Um-lösen von **7** aus n-Heptan lieferte farblose Nadeln vom Schmp.  $98-101^\circ C$ .

**7**:  $C_{14}H_{19}B_2N_3Si$  (279.0) Ber. C 60.26 H 6.86 B 7.75 N 15.06

Gef. C 58.29 H 6.73 B 6.8 N 14.05

Mol.-Masse 279 ( $M - CH_3^+$ , bezogen auf  $^{11}B$ )

b) In 1 Liter Benzol wurden wie oben 23 g  $C_6H_5BCl_2$  (145 mmol) mit 16 g **5** (73 mmol) umgesetzt. Nach 36stdg. Rühren wurde das Benzol bei 10 Torr entfernt. Mit heißem n-Hexan wurden aus dem Rückstand 5.4 g (17.5 mmol, 36%) **9** vom Schmp.  $183^\circ C$  extrahiert.

<sup>25</sup>) Die Elementaranalyse lieferte bei konstanten H-Werten stets zu niedrige C-Werte, mutmaßlich eine Folge unkontrollierbarer Borcarbidbildung bei langsamer Verbrennung.

<sup>26</sup>) K. Niedenzu und J. W. Dawson, J. Amer. Chem. Soc. **82**, 4223 (1960).

<sup>27</sup>) U. Wannagat, E. Bogusch und P. Geymeyer, Monatsh. Chem. **102**, 1825 (1971).

Das Unlösliche lieferte bei 120–140°C/10<sup>-3</sup> Torr 5.3 g **7** (19.0 mmol, 26%, Schmp. 100°C). Das zurückbleibende Produkt ließ sich nicht weiter reinigen. Es bestand vorwiegend aus 2-Chlor-1-(dimethylphenylsilyl)-4,6-diphenylborazin (**11**):

C<sub>20</sub>H<sub>23</sub>B<sub>3</sub>ClN<sub>3</sub>Si (401.4) Ber. C 59.85 H 5.78 B 8.08 Cl 8.82 N 10.47  
 Gef. C 55.66 H 5.99 B 7.98 Cl 8.07 N 10.15  
 Mol.-Masse 401 (massenspektrometr., ber. für <sup>11</sup>B und <sup>35</sup>Cl)

**8 aus 12**: Unter kräftigem Rühren fügte man zur Lösung von 15.0 g **12** (51.2 mmol) in 150 ml Pentan in 30 min 8.10 g C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>BCl<sub>2</sub> (51.1 mmol) in 20 ml Pentan. Bereits zu Beginn der Reaktion bildete sich rasch Unlösliches. Nach 3stdg. Kochen unter Rückfluß wurden 1.50 g NH<sub>4</sub>Cl (28.1 mmol) abgefrittet. Vom Filtrat verjagte man das Pentan und destillierte danach 3.60 g **6** (17.8 mmol) bei 80°C/14 Torr ab. Es folgten 3.7 g **8** (29.5%) bei 72°C/10<sup>-3</sup> Torr. **8** erstarrte zu Nadeln vom Schmp. 72–73°C. Der feste, blasige Rückstand ließ sich zu keiner Verbindung aufarbeiten.

**8**: C<sub>10</sub>H<sub>20</sub>BN<sub>3</sub>Si<sub>2</sub> (249.3) Ber. C 48.15 H 8.08 B 4.34 N 16.96  
 Gef. C 46.62 H 7.99 B 4.04 N 16.54  
 Mol.-Masse 257 (kryoskop. in C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>). 249 (massenspekt.)

Rückstand: Gef. C 47.11 H 6.88 N 10.20

Hieraus C:H:N = 15.1:26.2:2.8

*Stoffbilanz*: Eingesetzt wurden 51.1 mmol C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>B-Gruppen und 102.2 mmol Cl (in C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>BCl<sub>2</sub>) sowie 204.8 mmol (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Si, 204.8 mmol N und 204.8 mmol substituierbares H aus NH-Gruppen (in **5**). Isoliert wurden 28.1 mmol NH<sub>4</sub>Cl und 17.8 mmol [Cl(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Si]<sub>2</sub>NH (**6**). Danach verbleiben 51.1 mmol PhB, 38.5 mmol Cl, 169.2 mmol (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Si, 156.9 mmol N und 74.6 mmol H. Da 15.1 mmol C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>B[(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Si]<sub>2</sub>(NH)<sub>3</sub> (**8**) gebildet wurden, ergibt sich rechnerisch für die Zusammensetzung des Rückstands (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>B)<sub>36.0</sub> Cl<sub>38.5</sub> [(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Si]<sub>139.0</sub> H<sub>39.3</sub> N<sub>111.6</sub> und ein C:H:N-Verhältnis von 12.4:26.4:2.8.

Die NH<sub>4</sub>Cl-Ausbeute (28.1 mmol) ergibt, daß 84.3 mmol NH-Gruppen des Cyclosilazans mit C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>BCl<sub>2</sub> direkt oder indirekt unter HCl-Bildung reagiert haben; das entspricht 82.4 Prozent des eingesetzten Cl. Demnach können sich nur 100–82.4 = 17.6 Prozent des Phenylbor-dichlorids „direkt“ analog (**9**) zu **8** umgesetzt haben. Da dessen Ausbeute aber 29.5% beträgt, müssen 29.5–17.6 = 11.9% **8** auf „indirektem“ Weg entstanden sein.

*B,B',B''-Triphenylborazin (9)*: 2.8 g (10 mmol) Monosilaborazin **7** wurden in 12 ml Toluol mit 1.6 g (10 mmol) C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>BCl<sub>2</sub> 1 h unter Rückfluß erhitzt. Die <sup>1</sup>H-NMR-Kontrolle zeigte an, daß danach keine (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Si-Protonen von **7** mehr vorlagen. Das neue CH<sub>3</sub>-Signal bei –1.35 ppm rührt von (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SiCl<sub>2</sub> her. Nach Verjagen alles Flüchtigen blieb **9** in 81 proz. Ausb. vom Schmp. 184°C (Lit.<sup>24</sup>) 183–185°C) zurück.